



PCT / FR 99 / 01279

REC'D	15 JUN 1999
WIPO	PCT

Fr99/01279

# BREVET D'INVENTION

5

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

04 JUIN 1999

Fait à Paris, le

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

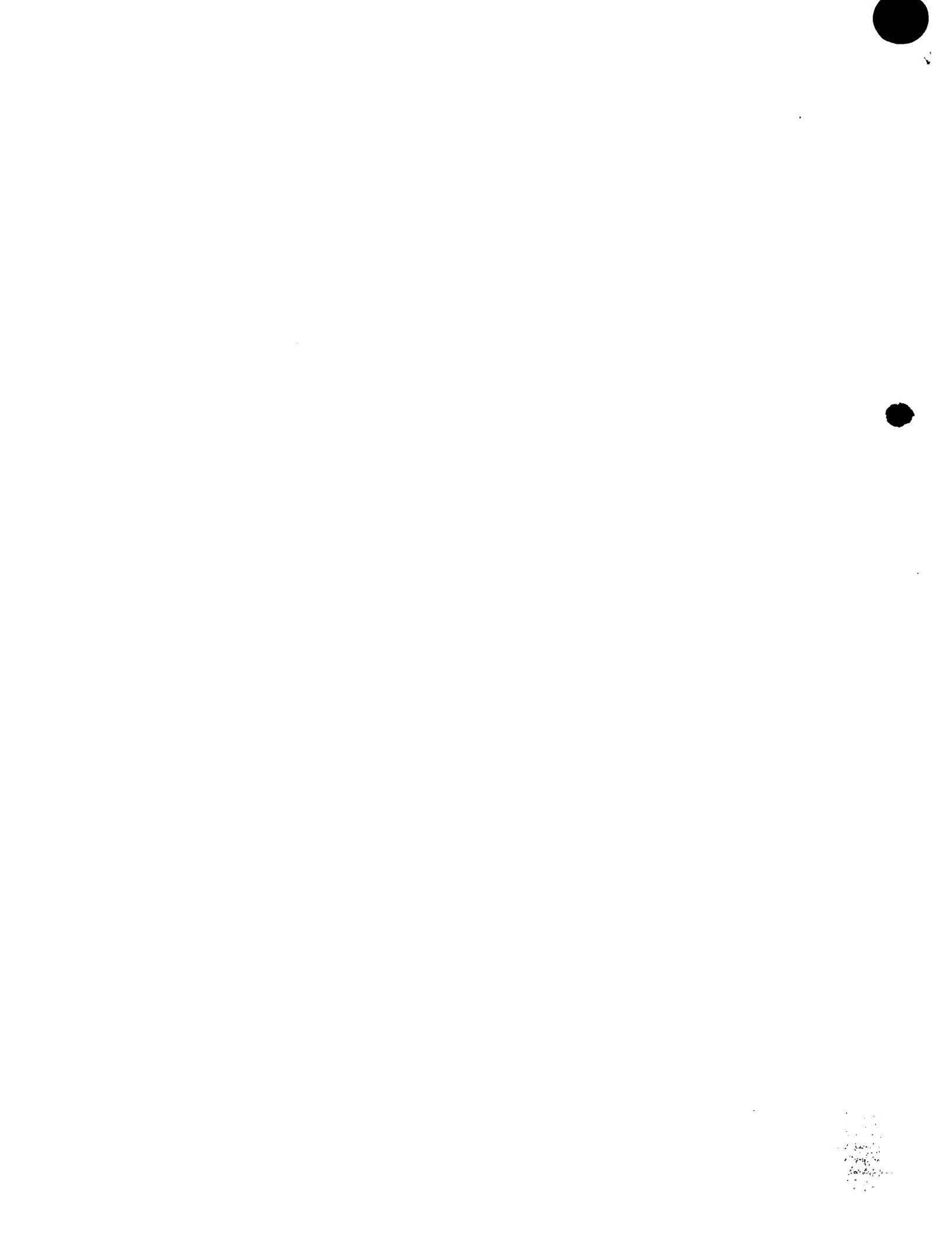
### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

SIEGE  
INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30





## DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Pétersbourg  
75800 Paris Cédex 08  
Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

## DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

980 6933

## TITRE DE L'INVENTION :

POLYACRYLATES A BIODEGRADABILITE AMELIOREE

## LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

ELF ATOCHEM S.A.  
4/8, cours Michelet  
La Défense 10  
92800 PUTEAUX

## DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

M. Christian GANCET  
4, rue de la Digue  
64140 LONS  
FRANCE

Mme Rosangela PIRRI  
Chemin Romse-Passad  
64121 MONTARDON  
FRANCE

M. Bernard BOUTEVIN  
2, rue Anselme Mathieu  
34090 MONTPELLIER  
FRANCE

M. Cédric LOUBAT  
Terrasse de l'Oliveraie  
App. 229  
1, rue de l'Oliveraie  
34790 GRABELS  
FRANCE

M. Jean LEPETIT  
Résidence Chappe  
Bât. 7  
13190 ALLAUCH  
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

3 juin 1998

Tarek SARRAF



## POLYACRYLATES A BIODEGRADABILITE AMELIOREE

L'invention se rapporte aux polymères biodégradables et en particulier aux polyacrylates à biodégradabilité améliorée.

Les polyacrylates de l'invention peuvent être utilisés dans diverses applications et en particulier dans les compositions détergentes.

De manière générale, les compositions détergentes font intervenir un certain nombre de produits chimiques. Ceux-ci doivent être biodégradables pour ne pas nuire à l'environnement. Traditionnellement, les compositions détergentes et les agents de nettoyage contiennent des phosphates. Ceux-ci sont très efficaces et relativement non toxiques, cependant ils provoquent l'eutrophisation des milieux aquatiques naturels.

Les phosphates ont été en partie remplacés dans les formulations pour la détergence par des polymères tels que les polyacides acryliques ou les copolymères à base d'acide acrylique et d'anhydride maléique.

Bien que les polyacrylates utilisés actuellement ne posent pas ce problème, leur absence de biodégradabilité rapide provoque une accumulation dans le milieu naturel (Swift, *Polymer Degradation and Stability* 45, 215 - 231, 1994).

On ne connaît pas de toxicité associée a priori à ces polymères, mais leur effet à long terme est incertain, et cette incertitude a contribué à la mise en place de nombreux travaux de recherche destinés à améliorer leur biodégradabilité.

Il est clairement établi que les polymères hydrophiles, comme l'alcool polyvinyle sont rapidement dégradés par les micro-organismes (*Macromol. Chem. Phys.* 196, 3437, 1995). Il est également connu que les polyacides acryliques de masse moyenne en poids inférieure à 1000 présentent une meilleure biodégradabilité que leurs homologues supérieurs (Swift, *Ecological Assessment of Polymer* 15, 291 - 306, 1997).

EP 0497611 décrit la préparation de terpolymères biodégradables et des compositions les contenant. Ces terpolymères sont à base d'acétate de vinyle, d'acide acrylique et d'anhydride maléique. Ils présentent des masses moyennes en poids inférieures à 20 000.

US 5318719 décrit une nouvelle classe de matériaux biodégradables basée sur le greffage de polymères contenant des fonctions acides sur un support biodégradable à base de polyoxyalkylène.

D'autres travaux indiquent que les chaînes comportant des

hétéroatomes sont plus facilement dégradées que les chaînes carbonées. Ainsi, US 4923941 décrit des copolymères biodégradables contenant des fonctions acides carboxyliques et des hétérocycles, ainsi que les compositions de détergents les contenant.

La demanderesse vient maintenant de trouver qu'on peut améliorer la dégradabilité des polymères précédemment décrits en insérant dans la chaîne principale des sites de fragilité. Ces sites seront rapidement rompus par les micro-organismes du milieu naturel, pour conduire aux séquences acryliques de masse suffisamment faible pour être facilement biodégradables.

La demanderesse a trouvé que le fait d'insérer dans une chaîne acrylique des centres riches en électrons, tels que les doubles liaisons, rend la chaîne acrylique plus fragile vis-à-vis des micro-organismes et améliore ainsi sa biodégradabilité.

Il est par ailleurs bien connu que si les chaînes carbonées sont très résistantes chimiquement, et biologiquement, ceci n'est vrai que dans le cas des chaînes saturées. En effet, si une chaîne comporte des liaisons multiples (riches en électrons), celles-ci, facilement oxydables, et chimiquement réactives, constitueront les premiers sites de coupure de la molécule. Parmi les liaisons multiples, les doubles liaisons carbone-carbone apparaissent comme les plus facilement utilisables.

L'invention concerne les polymères hydrophiles à biodégradabilité améliorée, en particulier les polyacrylates contenant des sites riches en électrons facilement oxydables.

Les polymères de l'invention contiennent :

- de 70 à 99 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère A portant une fonction acide carboxylique ou une fonction équivalente

- de 1 à 30 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère B portant un groupe riche en électrons ou une fonction susceptible d'introduire un groupe riche en électrons dans la chaîne principale

- de 0 à 29 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère C copolymérisable avec A et B, mais différent de A et de B.

Ils peuvent contenir aussi un agent de transfert limitateur de chaîne.

Quelque soit les monomères A, B et C , le polymère final doit rester hydrophile.

Le monomère A est choisi dans le groupe constitué de monomères portant au moins un acide carboxylique et leurs dérivés tels que les sels et les anhydrides d'acides. A titre indicatif et non limitatif on peut citer l'anhydride

maléique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, et leurs sels.

Le monomère A préféré selon l'invention est l'acide acrylique.

Le monomère B est choisi dans le groupe constitué :

par les monomères portant deux doubles liaisons conjuguées tels que le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le diméthylbutadiène, le cyclohexandiène, l'acide butadiène carboxylique et l'acide butadiène dicarboxylique, et

par les monomères portant une triple liaison tels que l'acétylène, l'acide acétylène carboxylique et l'acide acétylène dicarboxylique.

Le monomère B préféré de l'invention est l'isoprène.

Le monomère C, différent de A et de B, est choisi dans le groupe contenant les monomères copolymérisables avec A et B tels que les monomères vinyliques, acryliques, styréniques et leurs dérivés.

La répartition dans le polymère final, des sites fragiles apportés par le monomère B, dépend à la fois de la réactivité relative propre aux différents monomères présents, et au rapport des concentrations relatives en monomère A, monomère B et éventuellement autres monomères C.

Les polymères de l'invention peuvent être linéaires ou ramifiés. Ils peuvent être aussi partiellement réticulés.

Les polyacides acryliques partiellement neutralisés et réticulés à l'aide d'une molécule contenant au moins deux fonctions réactives avec les acides carboxyliques et contenant les sites fragiles décrits précédemment constituent un parfait exemple de polymères ramifiés à biodégradabilité améliorée selon l'invention.

Parmi ces derniers on peut citer les produits généralement utilisés comme absorbants de liquides aqueux et désignés souvent par super absorbants (SAP).

Les polymères de l'invention peuvent être obtenus par la polymérisation conjointe :

de 70 à 99 % en poids d'au moins un monomère A,  
de 1 à 30 % en poids d'au moins un monomère B, et  
de 0 à 29 % en poids d'au moins un monomère C.

Les monomères A, B et C sont ceux décrits précédemment.

La polymérisation peut être conduite en solution dans un solvant organique ou en présence d'eau. A titre indicatif sont décrits ci-après ces deux modes de synthèse pour l'obtention d'un produit linéaire :

- en présence de solvant organique :

La polymérisation a lieu dans le tétrahydrofurane (THF). Lorsque la

polymérisation est réalisée en batch le mélange des monomères est introduit dans le solvant, ainsi que l'initiateur (azo-bis-isobutyronitrile, AIBN) et le cas échéant un agent de transfert tel que l'acide thioglycolique (ATG) ou un autre thiol.

Après dégazage et mise sous azote, la réaction est déclenchée par élévation de la température à 70°C.

Les monomères A, B et éventuellement C peuvent être introduits en continu à l'aide d'une pompe doseuse dans le réacteur tout au long de la réaction avec pour objectif de mieux répartir le monomère fonctionnel tout au long de la chaîne et d'obtenir ainsi un polymère plus homogène en composition.

Après réaction et concentration du THF à l'évaporateur rotatif, le polymère est précipité, et séché à l'étuve sous vide.

- en présence d'eau :

Sont introduits dans l'eau, le mélange des monomères, l'initiateur (persulfate de potassium, K2S2O8) et le cas échéant un agent de transfert tel que l'acide thioglycolique (ATG) ou un autre thiol.

Après dégazage et mise sous azote, la réaction est déclenchée par élévation de la température à 70 ou 80°C.

Après polymérisation, le produit est récupéré par évaporation et séchage sous vide.

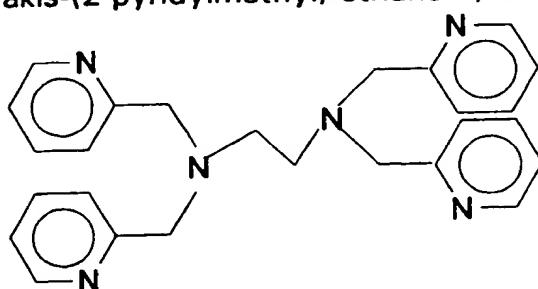
La biodégradabilité des produits obtenus est examinée de la manière suivante :

Evaluation de la dégradabilité

Pré-screening oxydatif

Ce test est destiné à évaluer la sensibilité des nouveaux enchaînements à l'action de dégradation oxydative des enzymes microbiennes.

Dans la mesure où les enzymes d'oxydation ne sont ni faciles à mettre en oeuvre, ni disponibles commercialement, la méthode de test décrite ci-après utilise des complexes métalliques, analogues d'enzymes d'oxydation et en particulier le TPEN N,N,N',N' tétraméthylpyridine 1,2-éthylène diamine ou N,N,N',N' tétrakis-(2 pyridylméthyl) éthane 1,2 diamine.



associé au Fe III.

Les conditions réactionnelles utilisées pour le test de dégradabilité sont les suivantes :

Polymères à tester	: 1 mg/ml (volume de l'essai 10 ml)
TPEN associé à Fe III	: 0,05 mM
TPEN libre	: 0,5 mM
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	: 100 mM
pH	: 7
Température	: 50°C
Durée	: 4 h

L'évaluation du niveau de dégradation obtenu est faite par chromatographie liquide dans les conditions suivantes :

Colonne	: TSK 3000 Tosohas
Eluant	: H <sub>3</sub> CCOONa 0,1 M
Débit	: 0,5 ml/min.
Injection	: 25 µl après filtration à 0,22 µ
Détection	: Réfractomètre différentiel
Acquisition donnée	: Peaknet Dionex.

L'étalonnage de la colonne est réalisé grâce à des étalons de polyacrylates (Polymer Laboratories).

La dégradabilité du polymère dans les conditions du test est mesurée par le déplacement du pic observé en chromatographie liquide vers les masses moléculaires plus faibles.

Ce déplacement est quantifié à travers un indice de dégradabilité  $I_{1000}$ , défini de la façon suivante :

- Masse initiale du polymère :  $M_i$
- Masse finale du polymère :  $M_f$
- Nombre de coupures :  $N_c$
- Degré polymérisation initial :  $D_p = \frac{M_i}{M_{mono}}$
- avec  $M_{mono}$  : masse du monomère "moyen"
- Indice de dégradabilité :  $I_{1000} = \frac{N_c}{D_p} \times 1000$

soit :  $I_{1000} = \left( \frac{M_i}{M_f} - 1 \right) \times \frac{M_{mono}}{M_i} \times 1000$

Dégradation microbiologique

Cultures expérimentales

Des cultures *Candida tropicalis* sont réalisées sur milieu liquide comprenant de l'extrait de malt (20 g.l<sup>-1</sup>) et incubées à 30°C sous agitation axiale pendant 48 heures.

Ces cultures sont centrifugées à 18000 rpm pendant 15 minutes, le

culot est lavé avec du tampon phosphate 0,1 M pH6 et à nouveau centrifugé comme décrit précédemment. Cette dernière opération est réalisée une deuxième fois afin d'éliminer efficacement tout substrat résiduel.

#### *Méthode de Warburg*

L'évaluation de la respiration de *C. tropicalis* sur un polyacrylate s'effectue dans des fioles de Warburg (contenance totale de 3 ml) comprenant 1,3 ml de tampon phosphate 0,1 pH6, 1 ml de suspension de levure (environ 3 mg poids sec) et 0,5 ml de polyacrylate à 1,12 g.l<sup>-1</sup> (concentration finale de 200 ppm).

Des tests témoins sont effectués en parallèle :

- une fiole ne contenant que du tampon phosphate (2,8 ml) permet de mesurer les variations de pression atmosphérique
- la respiration endogène est mesurée dans une fiole ne contenant que du tampon phosphate (1,8 ml) et la suspension de levure (1 ml)
- la respiration due à des contaminants éventuellement présents dans la solution d'acrylate est également évaluée par un test comprenant l'acrylate (0,5 ml) et le tampon phosphate (2,3 ml).

Les fioles sont soumises à agitation dans un bain-marie à 30°C.

Les mesures de variations de pression dues à l'apparition de CO<sub>2</sub>, révélateur du métabolisme de l'acrylate par la levure, sont effectuées toutes les 15 minutes.

#### *Cultures de C. tropicalis sur polyacrylate*

Deux types de culture sont mises en oeuvre : des cultures comprenant exclusivement le polyacrylate comme source de carbone et des cultures l'associant à l'extrait de levure. Le premier cas permet de révéler l'utilisation du composé par le microorganisme. Le second vise à optimiser cette utilisation afin d'augmenter le rendement de dégradation en favorisant le développement de la levure.

Dans les deux cas, ces milieux comportent un milieu minéral classique (MgSO<sub>4</sub> ; 7H<sub>2</sub>O 3 g ; CaCl<sub>2</sub> 2H<sub>2</sub>O 0,1 g ; NaCl 1 g ; FeSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O 0,1 g ; ZnSO<sub>4</sub> 7H<sub>2</sub>O 0,1 g ; CoCl<sub>2</sub> 0,1 g ; CuSO<sub>4</sub> 5H<sub>2</sub>O 10 mg ; AlK (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 12 H<sub>2</sub>O 10 mg ; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 10 mg ; Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O 2 mg ; q.s.p. 1 l eau distillée) associé à du tampon phosphate 0,1M ; pH6 dans les proportions 2/98. Le polyacrylate est à une concentration finale de 500 ppm.

L'extrait de levure éventuellement ajouté possède une concentration finale de 200 ppm. Cette concentration peut être augmentée jusqu'à 500 ppm si le développement reste trop faible. Les fioles sont incubées à 30°C sous agitation transversale et sont repiquées au bout d'une semaine. Les cultures se

poursuivent alors pendant 15 jours dans les mêmes conditions.

#### Evaluation de l'aptitude à la complexation du calcium

Le principe de ce test consiste à mesurer l'aptitude d'un polymère donné à empêcher la formation d'un précipité de  $\text{CaSO}_4$  à partir de sulfate de sodium et de chlorure de calcium.

Le protocole utilisé est le suivant :

Deux solutions aqueuses sont préparées à partir d'eau distillée, pour contenir les sels suivants :

Solution A :  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  64,9 g/l +  $\text{MgCl}_2$  0,5 g/l

Solution B :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  62,7 g/l

Dans un flacon de 500 ml, on introduit 400 ml d'eau distillée à laquelle on ajoute 50 ml de solution A, progressivement, en agitant, et ensuite 50 ml de solution B. Dans un flacon servant de témoin, on n'ajoute plus rien, tandis que dans les autres flacons, on ajoute une certaine quantité d'agent antitartrate. Au temps  $t = 0$ , après homogénéisation des solutions, on prélève quelques ml de solution et on y dose le calcium et le magnésium. Les flacons sont bouchés puis laissés au repos pendant 7 jours. On prélève alors quelques ml de liquide surnageant et on redose le calcium et le magnésium.

La concentration des ions est mesurée par spectrométrie d'émission à l'aide de la technique ICP (Inductively Coupled Plasma).

Les résultats obtenus sont exprimés en ppm de calcium dans les solutions au temps 0 et après 7 jours de contact.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

#### Exemple 1 (comparatif)

Copolymère acide acrylique (AA)/monomère vinylique en phase solvant

Dans un ballon bicol de 100 ml muni d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote, on introduit 50 ml de tétrahydrofurane (THF), 5,76 g d'acide acrylique, 0,98 g d'anhydride maléique, 2 g d'éthylène-glycol-vinyl-éther (EGVE), 0,296 g d'azo-bis-isobutyronitrile (AIBN).

Le mélange réactionnel est dégazé par une succession de cycles de vide et d'azote, puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C.

Après 12 heures de réaction, le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif puis précipité (2 fois), filtré (fritté 5), et séché à l'étuv sous vide ( $5 \cdot 10^{-2}$  bar) pendant un minimum de six heures.

#### Résultats

Réf.	Composition	T°C	Agent transfert	Amorceur	I <sub>1000</sub>
BG 78	AA80/AM10/EGVE10	68 (reflux)	non	AIBN	56

### Dégradabilité oxydative

Dans les conditions du test, le produit obtenu présente un indice de dégradabilité  $I_{1000}$  égale à 56, ce qui est un résultat supérieur aux polyacrylates de référence dont le  $I_{1000}$  se situe entre 18 et 26 dans les mêmes conditions.

De même, un copolymère commercial de méthyl-vinyl-éther et d'anhydride maléique, le Gantrez, présente un  $I_{1000}$  de 46,5 ce qui confirme bien la dégradabilité des copolymères polycarboxyliques-vinyliques.

Enfin, un homopolymère d'alcool polyvinyle présentant une très bonne biodégradabilité présente un  $I_{1000}$  de 212,1 que l'on peut donc considérer comme la borne supérieure dans les conditions du test.

### Exemple 2

#### Copolymère AA/isoprène en phase solvant

##### 1. Synthèse en batch à reflux du solvant (68°C)

Dans un tube de Schlenck de 100 ml, on introduit 20 ml de tétrahydrofurane, 2,88 g d'acide acrylique, 0,68 g d'isoprène, 0,082 g d'AIBN et 0,131 g d'acide thioglycolique (ATG) comme agent de transfert si nécessaire.

Le mélange réactionnel est dégazé par une succession de cycles de vide et d'azote, puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C.

Après 12 heures de réaction, le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif puis précipité. (2 fois), filtré (fritté 5), et séché à l'étuve sous vide ( $5 \times 10^{-2}$  bar) pendant un minimum de six heures.

Deux produits ont été préparés selon ce mode. Ils portent les références BG 70 et BG 115.

##### 2. Synthèse en semi continu en réacteur sous pression (70°C ; 2,5 bars)

Dans un réacteur en inox de 500 ml pouvant tenir à une pression minimale de 5 bars muni d'un barreau aimanté d'agitation, on introduit 0,6g d'AIBN, 33,5g d'acide acrylique et 90g de THF.

Le réacteur est fermé hermétiquement par un couvercle à 8 vis surmonté d'un manomètre et d'une vanne utilisable pour l'introduction de liquides et pour le dégazage du réacteur.

On monte la pression à 2,5 bars dans le réacteur par introduction d'azote.

On pèse dans un flacon, thermostaté par un bain de glace 7,5 g d'isoprène et 180 g de THF. On place le flacon rempli sur une balance pour suivre la diminution de masse correspondant à la quantité introduite dans le réacteur. Le flacon est relié à une pompe doseuse, elle même reliée au réacteur. On purge les tuyaux de raccordement, on place le réacteur dans un bain d'huile

thermostaté à 70°C et agité magnétiquement. La pression risque d'augmenter un peu, elle ne doit pas dépasser 5 bars. Puis on commence à introduire le mélange THF/isoprène dans le réacteur. L'addition va durer 180 min et la réaction va encore être maintenue à 70°C pendant 17 heures supplémentaires

En fin de réaction le réacteur est placé dans un bain de glace afin de diminuer la pression interne, après 30 minutes il est dégazé.

Le mélange réactionnel est concentré à l'évaporateur rotatif puis précipité (2 fois), filtré (fritté 5), et séché à l'étuve sous vide ( $5 \cdot 10^{-2}$  bar) pendant un minimum de six heures.

Le produit obtenu porte la référence CL 56.

#### Résultats

Réf.	Composition	T°C	Agent transfert	Amorceur	$\text{I}_{1000}$
BG 70	AA80/Isopr20	68 (reflux)	non	AIBN	48,6
BG115	AA80/Isopr20	68 (reflux)	oui	AIBN	62,4
CL 56	AA80/Isopr20	70	non	AIBN	50

#### Dégradabilité oxydative

Dans les conditions du test, les produits obtenus présentent un indice de dégradabilité  $\text{I}_{1000}$  qui se situe entre 48,6 et 62,4, ce qui est un résultat supérieur aux polyacrylates de référence dont le  $\text{I}_{1000}$  se situe entre 18 et 26 dans les mêmes conditions. Ceci est vérifié avec ou sans la présence d'un agent de transfert. Ces résultats montrent que la dégradabilité de ce type de copolymère dans le test d'oxydation est d'un niveau tout à fait équivalent aux structures décrites dans l'exemple 1 correspondant à EP 497611.

#### Dégradabilité microbiologique

Le copolymère AA/Isoprène (BG70) a par ailleurs été évalué en dégradation microbiologique dans les conditions décrites précédemment. Deux types de résultat ont été obtenus.

##### a - Test de respiration

Le copolymère a été utilisé comme substrat carboné pour des cultures de *Candida tropicalis*, comparativement à du glucose substrat témoin facilement métabolisé, et à un polyacrylate de référence.

Les valeurs de respiration obtenues sont les suivantes :

Référence	Composition	Respiration, $\mu\text{l O}_2/\text{h.g de cellules}$
Glucose	-	17,3
BG70	AA80/Isoprène20	5,1
Norasol 4500	Homopolymère AA	0

Comparativement à un polyacrylate standard qui ne provoque aucune respiration, le copolymère avec l'isoprène présente un taux spécifique de

respiration proche de 30 % de celui du glucose, ce qui indique une nette amélioration de la biodégradabilité.

#### b - Test d'assimilation

Le copolymère a été utilisé comme substrat carboné pour des cultures de *Candida tropicalis* de durée plus importante, et analysé en chromatographie liquide de façon comparative, après 15 jours de culture.

L'analyse de ces résultats montre qu'environ 72,5 % du copolymère a été dégradé par le micro-organisme au cours des 15 jours de culture. Le lavage de la biomasse, par des solutions salines ne révèle aucune trace de polymère, preuve qu'il y a bien eu biodégradation, et non adsorption du polymère sur celle-ci.

#### Complexation

Les copolymères obtenus sont solubilisés dans la soude 0,1 M avant analyse, puis ramenés au pH du test. Le niveau de calcium mesurable après 7 jours de contact indique l'aptitude du polymère évalué à inhiber sa précipitation sous forme de CaSO<sub>4</sub>. Le tableau ci-après indique que l'effet persiste jusqu'à 0,25 ppm de copolymère AA/isoprène dans les conditions du test, et jusqu'à une valeur voisine pour le polyacrylate de référence, alors qu'aucun effet n'est mesuré pour le témoin.

Référence	ppm	Teneur en Ca <sup>2+</sup> en ppm à t = 0	Teneur en Ca <sup>2+</sup> en ppm à t = 7 jours
BG70	0,05	2260	1590
	0,25	2290	2290
	0,5	2290	2270
Norasol 4500	0,1	1860	890
	0,4	1780	1530
Témoin	1	1790	1680
		1930	940

Ces résultats permettent de conclure que les nouveaux polymères AA/isoprène manifestent vis-à-vis du calcium un pouvoir équivalent à celui d'un polyacrylate de référence comme le Norasol 4500.

REVENDICATIONS

1. Polymère hydrophile à biodégradabilité améliorée caractérisé en ce qu'il renferme :

- de 70 à 99 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère A portant une fonction acide carboxylique ou une fonction équivalente,

- de 1 à 30 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère B portant un groupe riche en électron ou une fonction susceptible d'introduire un groupe riche en électron dans la chaîne principale, et

- de 0 à 29 % en poids de motifs dérivés par polymérisation d'au moins un monomère C copolymérisable avec A et B, mais différent de A et de B.

2. Polymère hydrophile selon la revendication 1 caractérisé en ce que le monomère A est choisi dans le groupe constitué de monomères portant au moins un acide carboxylique et leurs dérivés tels que l'anhydride maléique, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, l'acide fumarique, l'acide maléique, et leurs sels.

3. Polymère hydrophile selon la revendication 2 caractérisé en ce que le monomère A est l'acide acrylique.

4. Polymère hydrophile selon la revendication 1 à 3 caractérisé en ce que le monomère B est choisi dans le groupe constitué :

par les monomères portant deux doubles liaisons conjuguées tels que le butadiène, l'isoprène, le chloroprène, le diméthylbutadiène, le cyclohexandiène, l'acide butadiène carboxylique et l'acide butadiène dicarboxylique, et

par les monomères portant une triple liaison tels que l'acétylène l'acide acétylène carboxylique et l'acide acétylène dicarboxylique.

5. Polymère hydrophile selon la revendication 4 caractérisé en ce que le monomère B est l'isoprène.

6. Polymère hydrophile selon l'une de revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le monomère C est choisi dans le groupe contenant les monomères copolymérisables avec A et B tels que les monomères vinyliques, acryliques, styréniques et leurs dérivés, mais différents de A et de B.

**7. Utilisation de polymère hydrophile selon l'une des revendications 1 à 6 dans les compositions pour la détergence.**

**8. Polymère hydrophile selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'il est réticulé par un agent difonctionnel pour former un polymère carboxylique pouvant être utilisé comme superabsorbant.**